



**PATENT**  
Attorney Docket No. 226464  
Client Reference No. A 100 629 g

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of:

Schauer et al.

Application No. 10/775,891

Filed: February 9, 2004

Art Unit: Unassigned

Examiner: Unassigned

For: METHOD FOR TREATING THE SURFACES OF  
SUBSTRATES

**CLAIM OF PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with the provisions of 35 USC 119, Applicants claim the priority of the following application:

Application No. 101 40 246.5, filed in Germany on August 9,  
2001.

A certified copy of the above-listed priority document is enclosed.

Respectfully submitted,

Pamela J. Ruschau, Reg. No. 34,242  
LEYDIG, VOIT & MAYER, LTD.  
Two Prudential Plaza, Suite 4900  
180 North Stetson Avenue  
Chicago, Illinois 60601-6780  
Telephone: (312) 616-5600  
Facsimile: (312) 616-5700

Date: March 5, 2004

**CERTIFICATE OF MAILING**

I hereby certify that this CLAIM OF PRIORITY (along with any documents referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Date: 3/5/04



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 40 246.5

**Anmeldetag:** 09. August 2001

**Anmelder/Inhaber:** Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke eV,  
70569 Stuttgart/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Behandlung von Oberflächen  
von Substraten

**IPC:** B 05 D, C 09 D, B 32 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 26. Februar 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Klostermayer', is written over the printed name of the President.

Klostermayer

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

Anmelderin:  
Forschungsinstitut für  
Pigmente und Lacke e. V.  
Allmandring 37  
70569 Stuttgart

### **Verfahren zur Behandlung von Oberflächen von Substraten**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Substraten, insbesondere zur Hydrophobierung oder Hydrophilierung von dessen Oberflächen.

Vielerlei Oberflächen, insbesondere auch metallische Oberflächen, neigen zur Korrosion in feuchter Umgebung und müssen deshalb geschützt werden.

Gebräuchlich zur Passivierung von Oberflächen gegen Korrosionsangriffe sind Oxidationsbehandlungen zur Ausbildung von Oxidschichten an Oberflächen, eine Phosphatierungs- oder auch Chromatierungsbehandlung, wobei hier sogenannte Konversionsschichten erzeugt werden, die im letzteren Falle aus toxischen Chromaten bestehen.

Im Falle von Partikeln wie sie beispielsweise bei Metallpigmenten in Form von Aluminiumflakes vorkommen, ist eine ausreichend dichte Beschichtung mit den herkömmlichen Verfahren schwierig, insbesondere auch deshalb, weil der thermische Ausdehnungskoeffizient des Metalls, d.h. hier Aluminium, von dem Ausdehnungskoeffizienten von Aluminiumoxid verschieden ist, so dass bei thermischer Beanspruchung die Schutzschicht zur Rissbildung neigt.

Bei ungenügendem Schutz der Oberflächen bilden sich nach einer Lackierung derselben Blasen und Korrosionsprodukte in feuchter Umgebung, d.h. hier löst sich die Lackschicht von dem darunter liegenden korrodierenden Untergrund ab.

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zu schaffen, mit dem Oberflächen vor einem Korrosionsangriff geschützt werden können und das insbesondere die bisherigen Verfahren vermeidet und darüber hinaus einfach anwendbar ist.

Ferner soll eine organische Schicht geschaffen werden, die eine haftvermittelnde und kompatibilisierende Funktion gegenüber weiteren organischen Schichten übernehmen kann.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Einstellung der hydrophoben/ hydrophilen Eigenschaften der zu bedeckenden Oberfläche.

Das erfindungsgemäße Verfahren löst die eingangs genannte Aufgabe, indem das Substrat mit einer Lösung eines Polymeren in Kontakt gebracht wird, wobei das Polymere UCST-Eigenschaften aufweist und durch Erniedrigung der Temperatur der Polymerlösung auf der Oberfläche des Substrats als eine Schicht abgeschieden wird.

Die Beschichtung des Substrats kann partiell erfolgen, insbesondere in Form von Polymerinseln; die Beschichtung kann aber auch ganzflächig als geschlossene Schicht ausgebildet sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist größere Vorzüge bei der Stabilisierung gegen Flockulation, insbesondere auch in unpolaren Medien, von Partikeln auf.

Polymere mit UCST-Eigenschaften (im Folgenden kurz UCST-Polymere genannt), scheiden sich aus einer Polymerlösung ab, wenn die hierfür kritische Temperatur (UCST = Upper Critical Solution Temperature) unterschritten wird. Diese Temperatur hängt von dem jeweils mit dem Polymer verwendeten Lösungsmittel ab.

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

Eine Beschreibung von UCST-Polymeren und deren Eigenschaften findet sich in der Monographie "Polymere" von Haus-Georg-Elias, Hüthig und Wepf-Verlag, Zug, 1996, Seiten 183 - 184.

Das Verhalten der UCST-Polymeren bei Temperaturerniedrigung einer Polymerlösung ist von dem üblichen Effekt des Ausfällens von in einer gesättigten Lösung vorliegenden Substanzen verschieden, da durch die Temperaturerniedrigung nicht graduell die Löslichkeit des gelösten Stoffes verringert wird, sondern in einem relativ engen Temperaturbereich die Löslichkeit der gelösten Substanz, nämlich dem UCST-Polymeren, drastisch erniedrigt wird.

Diese Eigenschaft wird bei der vorliegenden Erfindung ausgenutzt, um eine Ablagerung bzw. ein Abscheiden des UCST-Polymeren auf der Oberfläche zu erreichen.

Bevorzugte UCST-Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung werden ausgewählt aus Polystyrolen, Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrazolen, Polyethylenoxiden, Polyacrylsäuren sowie deren Derivate.

Als Lösemittel kommt in der Regel ein organisches Lösemittel zum Einsatz.

Bevorzugt wird die Temperatur der Lösung des UCST-Polymeren in dem Lösemittel bei dem in Kontakt bringen mit der Substratoberfläche größer gewählt als die UCST, und dann die Temperatur der Lösung auf einen Wert im Bereich der UCST oder darunter abgesenkt.

Nachdem die UCST bzw. die damit verbundenen Phänomene der Ablagerung bzw. der Änderung der Löslichkeit der gelösten Polymere eine gewisse Bandbreite aufweisen, ist es möglich die Abscheidung des UCST-Polymeren in einem Bereich vorzunehmen, der ca.  $UCST + 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $UCST - 30^{\circ}\text{C}$  reicht. Arbeitet man in diesem

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

Temperaturbereich, so läßt sich die erzielbare Schichtdicke, insbesondere auch die Dichte der Beschichtung auf der Substratoberfläche, einfach und günstig beeinflussen.

Besonders bevorzugt reicht der Temperaturbereich, in dem das Abscheiden des UCST-Polymeren auf der Oberfläche des Substrats vorgenommen wird, von

$T = UCST$  bis  $T = UCST - 10\text{ }^{\circ}C$ .

In diesem Temperaturbereich werden besonders dichte Schichten des UCST-Polymeren auf der Oberfläche des Substrats erhalten. Bevorzugt wird die Temperatur auf dem gewählten niedrigen Niveau, bei dem das UCST-Polymere abgeschieden wird, so lange gehalten, bis eine im Wesentlichen vollständige Abscheidung des UCST-Polymeren aus der Lösung auf der Substratoberfläche erhalten wird.

Nach dem Abscheiden des UCST-Polymeren auf der Substratoberfläche kann die so beschichtete Substratoberfläche mit einem Lösemittel für das UCST-Polymere bei einer Temperatur im Bereich von  $T = UCST - 10\text{ }^{\circ}C$  oder darunter gewaschen werden. Bei dieser Temperatureinstellung für das Lösemittel können nur lose, an der Oberfläche abgelagerte Polymermoleküle entfernt werden, so dass nur die direkt auf der Oberfläche abgelagerte Schicht auf der Substratoberfläche verbleibt. Dies vermeidet, dass in einem späteren Behandlungsschritt der beschichteten Substratoberfläche UCST-Polymere unerwünscht abgelöst werden und gegebenenfalls zu Störungen in der Folgebehandlung führen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich eine gezielte Hydrophobierung als auch Hydrophilierung der Oberflächen von Substraten durchführen, wobei der Grad der Hydrophobierung/Hydrophilierung beispielsweise bereits durch die Auswahl des entsprechenden UCST-Polymeren in gewissen Grenzen vorgegeben werden kann.

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

Der selbe Effekt, den man mit dem Waschen erzielt, kann auch dadurch erzielt werden, dass das Substrat mit der Lösung bzw. mit dem Lösemittel nach erfolgter Abscheidung des UCST-Polymeren kurzzeitig, beispielsweise für ca. 5 Minuten, auf eine Temperatur oberhalb der UCST gehalten wird bzw. oberhalb der Temperatur, die für die Ablagerung verwendet wurde, und dass dann ein Trennen von Substrat und Lösung erfolgt. Dies hat wie der Waschvorgang zur Folge, dass nur locker an der Substratoberfläche bzw. auf der eigentlichen dichten UCST-Polymerschicht angelagerte Polymermoleküle von dem Lösemittel aufgenommen und abtransportiert werden.

Die Temperaturerhöhung, die hier vorzugsweise vorgenommen wird, liegt im Bereich bis zu 5 Grad oberhalb der UCST bzw. der für das Abscheiden verwendeten Temperatur.

Um eine besonders sichere Beschichtung zu erhalten, die auch eine besondere Freiheit in den Nachfolgeprozessen, beispielsweise bei der Wahl des Lösemittels, erlaubt, kann vorgesehen werden, dass nach erfolgter Abscheidung des UCST-Polymeren auf der Substratoberfläche, dieses mittels einer chemischen Reaktion immobilisiert wird. Hierbei bieten sich verschiedene Reaktionen an, die je nach dem verwendeten UCST-Polymeren ausgewählt werden.

Alternativ kann das Polymer mit Ankergruppen versehen sein, die für eine Immobilisierung des Polymeren sorgen. Beispiele für Ankergruppen sind: Carboxyl-, Amino-, Hydroxyl- und Mercaptogruppen.

Ein besonders bevorzugtes UCST-Polymer für die vorliegende Erfindung ist das Polystyrol. Modifikationen des Polystyrols in abgeschiedener Form, die gleichzeitig auch zu einer Immobilisierung bzw. Vernetzung des Polystyrols führen können, sind aus der Literatur von R. H. Boundy, R. F. Beuer "Styrene - Its Polymers, Copolymers and Derivatives" Reinhold Publishers Corporation, New York 1952, bekannt.

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

Wird eine Immobilisierung der UCST-Polymerbeschichtung auf der Substratoberfläche vorgenommen, wird der Schritt des Waschens der Substratoberfläche vorzugsweise nach der Immobilisierung durchgeführt.

Für die Immobilisierung bietet sich insbesondere das folgende Verfahren an:

- Abscheidung eines mit Doppelbindungen modifizierten UCST-Polymeren und nachfolgende radikalische Vernetzung (initiiert durch UV-Licht oder Radikalbildner).

Darüber hinaus läßt sich das UCST-Polymere vor der Ablagerung oder auch danach modifizieren, um die Hydrophobie/Hydrophilie der Beschichtung auf der Oberfläche zu beeinflussen und so zu einer ganz gezielten Hydrophobierung/Hydrophilierung der Oberfläche zu kommen. Dies bietet über die Wahl des UCST-Polymeren hinaus noch die Möglichkeit, den Hydrophobierungs-/Hydrophilierungseffekt weiter zu modifizieren.

Für die Modifizierung des UCST-Polymeren zur Veränderung der Hydrophobierung können folgende Verfahren eingesetzt werden:

- Abscheidung von polar/ionisch modifizierten UCST-Polymeren (z.B. mit Sulfonsäuregruppen oder mit PEO modifiziertem Styrol) oder von unpolar modifizierten UCST-Polymeren (z.B. Polystyrolcopolymer mit Butadien);
- Modifizierung nach der Abscheidung (im Falle von Polystyrol durch Friedel-Crafts-Acylierung/-Alkylierung).

Bevorzugt wird das UCST-Polymere nach dessen Ablagerung auf der Oberfläche modifiziert und gleichzeitig immobilisiert.



A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

Da die erfindungsgemäße Beschichtung auf der Oberfläche des Substrats eine gewisse Elastizität aufweist, kann diese Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten gegenüber der darunter liegenden Substratoberfläche problemlos ausgleichen. Eine Rissbildung in der Beschichtung, wie dies beispielsweise bei schützenden spröden Oxidschichten aus Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid oder auch Chromaten beobachtet wird, wird mit dem vorliegenden Verfahren und den UCST-Polymerbeschichtungen sicher vermieden.

Gemäß dem vorliegenden Verfahren werden Partikel als auch flächige Substrate mit einer Oberflächenbeschichtung ausgerüstet.

Im Falle, dass als Substrat ein partikelförmiges Substrat verwendet wird, wird das UCST-Polymere bevorzugt mit einer Molmasse von 1.000 bis 50.000 g/mol verwendet.

Im Falle, dass Substrate als flächige Substrate zur Anwendung kommen, wird das UCST-Polymere ausgewählt mit einer Molmasse von 1.000 bis 500.000 g/mol.

Bei den partikelförmigen Substraten bietet sich eine Vielzahl von Substraten an, beispielsweise Pigmente, Füllstoffe, Fasern, Nanopartikel, Partikel aus kolloidalen oder micellaren Systemen oder auch die eingangs bereits angesprochenen plättchenförmigen Partikel, die in Metallclacken zum Einsatz kommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet sich insbesondere an, um sehr dünne Schichten, sogenannte Nanoschichten auf einer Oberfläche aufzubringen, wobei diese Nanoschichten trotz ihrer geringen Schichtdicke eine dichte Belegung der Oberfläche bieten können.

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Oberfläche mit einer UCST-Polymerbeschichtung, welche hergestellt ist nach einem der vorstehend diskutierten erfindungsgemäßen Verfahren.

Hierbei sind insbesondere Oberflächen mit einer Beschichtung mit einer sogenannten Nanoschicht von Bedeutung und insbesondere auch Oberflächen, die metallische Oberflächen sind.

Schließlich werden die UCST-Polymere so ausgewählt, dass deren UCST oberhalb der Temperatur liegt, bei der die beschichteten Substrate zum Einsatz gelangen. Vorzugsweise liegt die UCST der Polymeren 10 °C, weiter bevorzugt 15 °C oberhalb der Einsatztemperatur der Substrate. Mit den vorbeschriebenen Maßnahmen wird eine thermodynamische Stabilisierung der auf der Substratoberfläche abgeschiedenen UCST-Polymere erreicht.

Generell gesprochen lässt sich die Schichtdicke der auf der Oberfläche abgeschiedenen Schicht beeinflussen, indem

- a) das erfindungsgemäße Verfahren mehrfach hintereinander durchgeführt wird;
- b) die Temperatur entsprechend tief unter die UCST abgekühlt wird; und/oder
- c) das UCST-Polymer in unterschiedlichen Konzentrationen in Lösung vorgelegt wird.

Besondere Bedeutung gewinnt die vorliegende Erfindung bei der Oberflächenbeschichtung von Stahl, verzinktem Stahl, Aluminium oder Aluminiumlegierungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mehrfach wiederholt werden, um damit die Schichtdicke der Abscheidung auf der Oberfläche zu erhöhen. Insbesondere bei flächigen Substraten, bei denen in der Tendenz höhere Molmassen bei den UCST-Po-

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

lymeren günstig sind, erhält man pro Verfahrensschritt oder Ablagerungsschritt eine größere Schichtdicke.

Dies und weitere Vorteile der Erfindung werden im folgenden anhand der Beispiele und Figuren noch näher erläutert. Es zeigen im Einzelnen:

#### Figur 1

den Randwinkel von Wasser an einer Oberfläche, die erfindungsgemäß mit unterschiedlichen modifizierten UCST-Polymeren beschichtet ist; und

#### Figur 2

Ergebnisse eines Korrosionsfestigkeitstests von erfindungsgemäß beschichteten Oberflächen.

Zunächst sei die Erfindung anhand eines Beispiels beschrieben, bei dem ein partikelförmiges Substrat, nämlich ein Metallicpigment zum Einsatz kommt. Die Beschichtung von Metallicpigmentpartikeln gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren führt zu einer Hydrophobierung der Oberfläche und setzt damit die Wasseraufnahme von Lacken, die solche Pigmentpartikel beinhalten, herab. Dies führt zu einer Verminderung der Blasenbildung in der Lackschicht und zu einer erhöhten Korrosionsbeständigkeit und Resistenz der belegten Metallicpigmente gegenüber Umwelteinflüssen (Saurer Regen). Bevorzugt werden in diesem Zusammenhang Schichtdicken im Bereich von 5 bis 100 nm.

#### Beispiel 1:

12 g Pigment (Big Resist E900, Fa. Eckart) werden bei 800 U/min für die Dauer von 30 min in 40 ml Decan / Cyclohexanmischung 3:1 Volumenverhältnis unter Thermostatisierung auf 23 °C dispergiert. Anschließend wird in einen Rundkolben

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

mit Rückflusskühler überführt und auf 65 °C erhitzt. Es werden 5 ml einer 33 Gew.%igen Lösung (Raumtemperatur) eines acryl-endgruppenmodifizierten Polystyrolpolymeren (Molmasse 12 000 g/mol, Fa. Aldrich, UCST: ca. 50-55 °C) in Cyclohexan zugegeben, die hierbei entstehende Mischung auf 35 °C abgekühlt und nach 10 Minuten wiederum auf 65 °C erwärmt. Wiederum werden 2,2 ml einer 33 Gew.%igen Lösung des Polystyrolderivates zugegeben (Raumtemperatur) und das Ganze auf 35 °C abgekühlt. Danach wird auf 50 °C erwärmt, abfiltriert und bei Raumtemperatur getrocknet.

Herstellung der pigmentierten Lacke zur Durchführung des Kondenswassertests nach DIN 50 017:

#### Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1:

Je 1,4 g behandeltes Metallpigment aus Bsp. 1 und unbehandeltes Pigment, (Big Resist E900, Fa. Eckart) werden jeweils in 25 ml eines physikalisch trocknenden Einkomponenten-Polyester-/Polyacryl-Mischlack bei 800 U/min für 15 min bei 23 °C dispergiert und auf Glasplatten unter Verwendung einer Rakel mit einer Naßschichtdicke von 200 µm aufgezogen. Es wird 12 Std. bei Raumtemperatur abgelüftet und für 30 min. bei 80 °C die Lackschichten getrocknet.

Nachweis der verminderten Wasseraufnahme durch Ausführung eines Kondenswassertestes nach DIN 50 017:

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Kondenswassertest nach DIN 50 017 bei 40 °C durchgeführt. Nach 94 Std. Belastung zeigte sich bei der Lackschicht, welche unter Verwendung des kommerziellen Pigmentes hergestellt wurde (Vergleichsbeispiel 1), die doppelte Menge Blasen als bei der Lackschicht, die unter

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

Verwendung des mit Polystyrol nach dem obigen Verfahren nachbehandelten Pigmentes hergestellt wurde (Beispiel 2).

In einem weiteren Beispiel wurde ein flächiges Substrat in Form eines Aluminiumbleches mit einer UCST-Polymerschicht beschichtet und die Beschichtung nachfolgend modifiziert, um die Hydrophobie der Oberflächenschicht einzustellen:

#### Beispiel 3:

Eine Aluminiumplatte (Al 99,5; Größe: 50 x 20 x 1,5 mm) wird in ein 50 ml Schraubdeckelglas mit 50 ml einer Chlorbenzol / Decan - Mischung 1:4 gegeben. Es werden 0,5 ml einer 33%igen Lösung eines acryl-endgruppenmodifizierten Polystyrolpolymeren (Molmasse 12 000 g/mol, Fa. Aldrich; UCST ca. 50 bis 55 °C) in Cyclohexan hinzugefügt und erwärmt, bis das Polymere gelöst ist (ca. 50 - 55°C). Es wird auf 25 °C abgekühlt und nach 10 min wieder auf 50 °C erwärmt. Nach dem erneuten Abkühlen auf 25 °C wird die Aluminiumplatte entnommen.

Zur zusätzlichen Modifizierung der abgeschiedenen Schichten wird jeweils eine gemäß Beispiel 3 erhaltene Probe in entsprechende Reaktionsmischungen für die Dauer von 2 Std. bei 23 °C eingetaucht und danach mehrmals mit destilliertem Wasser abgespült und für die Dauer von 10 min bei 80 °C im Umluftofen getrocknet.

#### *Modifizierung 1:*

Eintauchen in eine Reaktionsmischung, bestehend aus einem 50 ml Chlorbenzol / Decan - Gemisch 1:4, 5 ml einer ca. 2 %igen Lösung von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in Chlorbenzol und 1 ml Propionsäurechlorid.

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

#### *Modifizierung 2:*

Eintauchen in eine Reaktionsmischung, bestehend aus einem 50 ml Chlorbenzol / Decan - Gemisch 1:4, 5 ml einer ca. 2 %igen Lösung von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in Chlorbenzol und 1 ml Crotonsäurechlorid.

#### *Modifizierung 3:*

Eintauchen in eine Reaktionsmischung, bestehend aus einem 50 ml Chlorbenzol / Decan - Gemisch 1:4, 5 ml einer ca. 2 %igen Lösung von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in Chlorbenzol und 1 ml Fumarsäurechlorid.

#### *Modifizierung 4:*

Eintauchen in eine Reaktionsmischung, bestehend aus einem 50 ml Chlorbenzol / Decan - Gemisch 1:4, 5 ml einer ca. 2 %igen Lösung von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in Chlorbenzol und 1 ml Acetylchlorid.

Bei entsprechender Modifizierung des Polystyrols und Durchführung einer Vernetzungsreaktion kann das Polymere irreversibel immobilisiert werden (Einzelheiten zu den Modifizierungsreaktionen sind der Literaturstelle R. H. Boundy, Styrene - Its Polymers, Copolymers and Derivatives, Reinhold Publishers Corporation, New York, 1952, zu entnehmen). Eine so immobilisierte Polymerschicht kann durch Abspülen mit Cyclohexan von nichtvernetztem Polymer leicht gereinigt werden. Die Randwinkel von Wasser von den erhaltenen Aluminiumproben aus Beispiel 3 sind in Tabelle 1 aufgelistet und in Figur 1 graphisch zusammengefaßt. Wie aus Figur 1 zu entnehmen ist, kann der Kontaktwinkel von Wasser nach dem oben angeführten Verfahren im Bereich von ca.  $75^\circ$  bis  $85^\circ$  variiert werden.

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

**Tabelle 1**

<b>Probe</b>	<b>Kontaktwinkel von Wasser [ ° ]</b>
Aluminium unmodifiziert	92.2
Polystyrol beschichtet	81.5
Polystyrol beschichtet, Modifizierung 1	76.8
Polystyrol beschichtet, Modifizierung 2	70.9
Polystyrol beschichtet, Modifizierung 3	73.6
Polystyrol beschichtet, Modifizierung 4	73.2

Die erhöhte Resistenz gegenüber Korrosion der mit einer relativ hydrophoben Polystyrolschicht belegten Aluminiumprobe im Vergleich zu einer nichtbelegten Aluminiumprobe, bzw. einer polystyrolbeschichteten Aluminiumprobe, bei der eine zusätzliche Hydrophilierung nach Methode Modifizierung 1 durchgeführt wurde, wurde anhand eines Kondenswassertestes (DIN 50 017, Dauer 10 Std.) überprüft und durch Anwendung einer Helligkeitsmessung quantifiziert, wobei jeweils auf die unbeschichtete Probe bezogen wurde. Die Ergebnisse sind in Figur 2 graphisch dargestellt.

Ein höherer Helligkeitswert kennzeichnet eine geringere Korrosionsneigung der Probe. Die Ergebnisse aus Figur 2 zeigen somit eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Randwinkelmessungen (Figur 1). Ein größerer Randwinkel für das nur mit Polystyrol nachbehandelte Aluminium weist auf eine größere Hydrophobie der Beschichtung hin, dementsprechend sind die Korrosionseffekte geringer als bei einer zusätzlich hydrophil modifizierenden Polystyrolnachbehandlung (Modifizierung 1).

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Oberflächen von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat mit einer Lösung eines Polymeren in Kontakt gebracht wird, wobei das Polymere UCST-Eigenschaften aufweist und durch Erniedrigung der Temperatur der Polymerlösung auf der Oberfläche des Substrats als eine Schicht abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere ausgewählt ist aus Polystyrolen, Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrazolen, Polyethylenoxiden, Polyacrylsäuren und deren Derivaten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung ein organisches Lösemittel umfasst.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Lösung bei dem Inkontaktbringen mit der Substratoberfläche größer ist als die UCST-Temperatur des Polymeren in dem Lösemittel und dass dann die Temperatur der Lösung auf einen Wert im Bereich der UCST oder darunter abgesenkt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur, auf die abgekühlt wird ca.  $T = UCST + 5\text{ °C}$  bis  $T = UCST - 30\text{ °C}$  beträgt.



A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturbereich von  $T = UCST$  bis  $T = UCST - 10\text{ °C}$  beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur auf dem niedrigen Niveau solange gehalten wird, bis eine im wesentlichen vollständige Abscheidung des Polymeren auf der Substratoberfläche erhalten wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Abscheiden die beschichtete Substratoberfläche mit einem Lösemittel für das Polymere bei einer Temperatur im Bereich von  $T = UCST - 10\text{ °C}$  für das Polymer in dem Lösemittel oder darunter gewaschen wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat mit der Lösung nach erfolgter Abscheidung des Polymeren kurzzeitig auf eine Temperatur oberhalb der UCST gehalten wird und dann ein Trennen von Substrat und Lösung erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur bei der Temperaturerhöhung maximal  $5\text{ °C}$  oberhalb der UCST liegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere bei oder nach erfolgter Abscheidung auf der Substratoberfläche mittels Ankergruppen bzw. einer chemischen Reaktion immobilisiert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Substrats nach der Immobilisierung des Polymeren gewaschen wird.

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

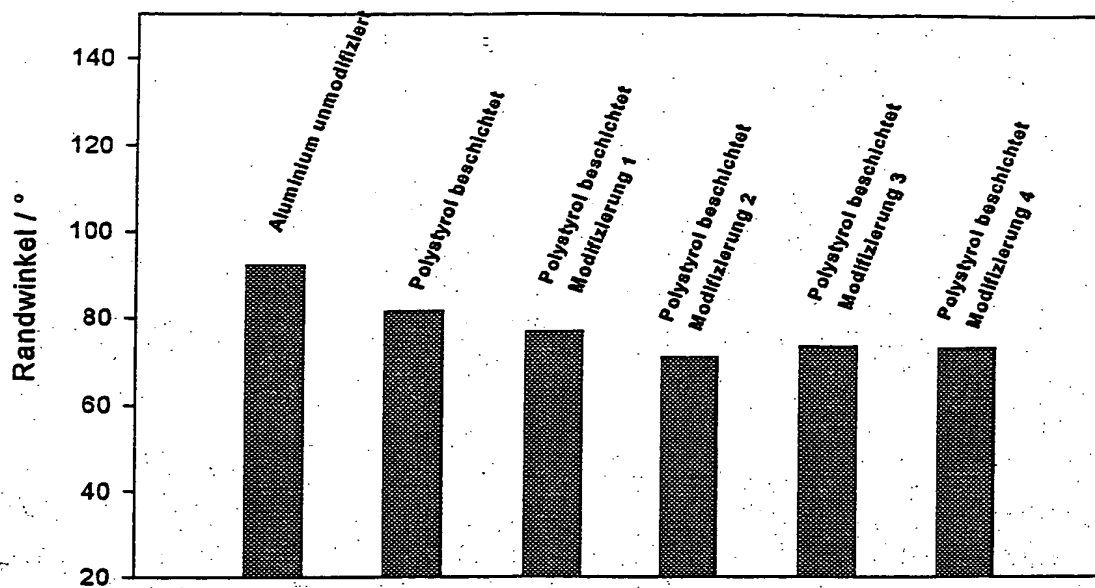
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Immobilisierung durchgeführt wird, in dem ein mit olefinischen Gruppen (Doppelbindungen) modifiziertes Polymer abgeschieden wird und nachfolgend radikalisch immobilisiert wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere vor der Ablagerung auf der Substratoberfläche modifiziert wird um den Benetzungswinkel der beschichteten Substratoberfläche gezielt zu beeinflussen.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Modifizierung des Polymeren mittels unpolaren Alkylgruppen bzw. mit polaren Gruppen, insbesondere Hydroxyl- oder Amingruppen, oder ionischen Gruppen, insbesondere Carbonsäure oder Sulfonsäuregruppen, erfolgt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere nach dessen Ablagerung auf der Substratoberfläche modifiziert und vernetzt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein partikelförmiges Substrat ist und dass das Polymere eine Molmasse von 1000 bis 50.000 g/mol aufweist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein flächiges Substrat ist und dass das Polymere eine Molmasse von 1000 bis 500.000 g/mol aufweist.

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

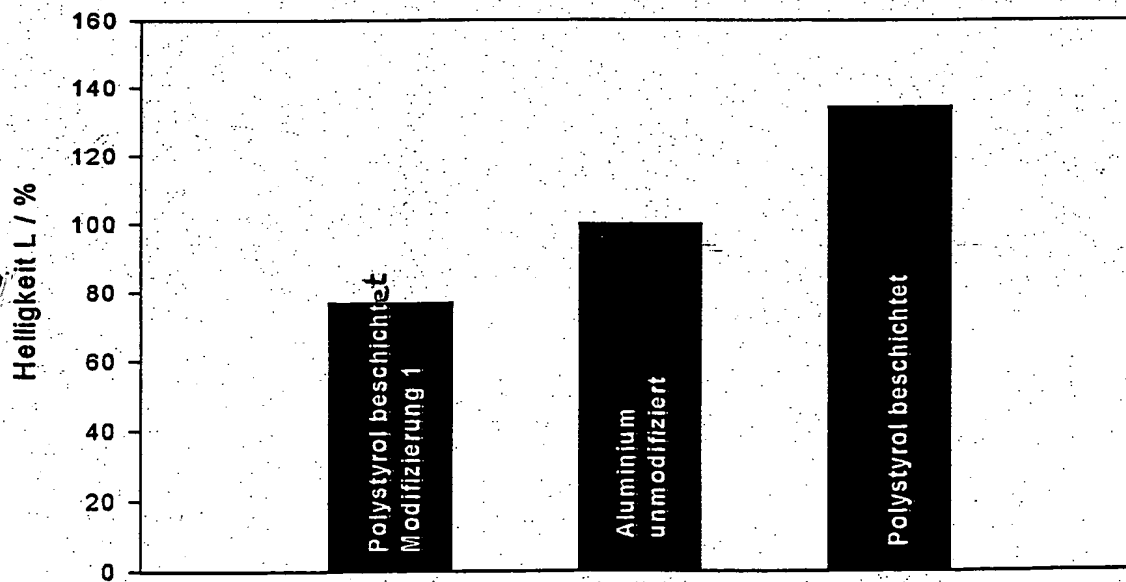
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das partikelförmige Substrat ausgewählt ist aus Pigmenten, Füllstoffen, Fasern, Nanopartikeln und Partikeln aus kolloidalen oder micellaren Systemen.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Substratoberfläche mit einer Nanoschicht eines Polymeren beschichtet wird.
21. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die UCST-Polymere so ausgewählt werden, dass deren UCST oberhalb der Einsatztemperatur des Substrats, vorzugsweise mindestens 10 °C, weiter bevorzugt mindestens 15 °C oberhalb der Raumtemperatur liegt.
22. Substrat mit einer Polymer beschichteten Oberfläche, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21.
23. Substrat nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Nanoschicht ist.
24. Substrat nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein metallisches Substrat ist.
25. Substrat nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus Stahl, verzinktem Stahl, Aluminium oder einer Aluminiumlegierung hergestellt ist.
26. Substrat nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein partikelförmiges Substrat ist, ausgewählt aus Pigmenten,

A 56 139 g  
27. Juli 2001  
g-281

Füllstoffen, Fasern oder plättchenförmigen Partikeln, Nanopartikeln und Partikel aus kolloidalen oder micellaren Systemen.



**Figur 1**



**Figur 2**